

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. August 2004 (19.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/069768 A1

544211

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C04B 35/563**,
35/571, 35/583, 35/589, C07F 5/05, 7/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH2004/000052

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Februar 2004 (02.02.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
149/03 3. Februar 2003 (03.02.2003) CH

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Aus-
nahme von US): **EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE
HOCHSCHULE ZÜRICH [CH/CH]**; Rämistrasse 101,
CH-8092 Zürich (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NESPER, Reinhard**
[DE/CH]; Alte Landstrasse 217, CH-8802 Kilchberg (CH).
HABERECHT, Jörg [DE/CH]; Bodacker 10, CH-8046
Zürich (CH). **GRÜTZMACHER, Hansjörg** [DE/CH];
Sennhüttenstrasse 6, CH-8907 Wettswil (CH).

(74) Anwalt: **GRONER, Manfred**; Isler & Pedrazzini AG,
Gotthardtstrasse 53, Postfach 6940, CH-8023 Zürich (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF A B/N/C/SI CERAMIC FROM A BORAZINE PRECURSOR, CERAMICS MADE
BY SAID METHOD AND USE OF THE CERAMIC MADE BY SAID METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER B/N/C/SI-KERAMIK AUS EINEM BORAZINPRECURSOR,
NACH DIESEM VERFAHREN HERGESTELLTE KERAMIK SOWIE VERWENDUNG DER NACH DIESEM VERFAHREN
HERGESTELLTEN KERAMIK

(57) Abstract: B-tris(silylvinyl)borazine is pyrolysed as a borazine precursor for the production of a B/N/C/Si ceramic. A high-
temperature ceramic is obtained by means of a further pyrolysis at higher temperatures after a pre-pyrolysis, which is of high purity
and essentially free of pores. The ceramic furthermore contains essentially no oxygen and is particularly suitable as a coating material
and for the production of heating elements.

(57) Zusammenfassung: Zur Herstellung einer B/N/C/Si-Keramik wird als Borazineprecursor B-tris(silylvinyl)borazin pyroly-
siert. Nach einer Vorpyrolyse wird durch eine weitere Pyrolyse bei höheren Temperaturen eine Hochtemperaturkeramik erhalten,
die sehr rein und im Wesentlichen porenfrei ist. Die Keramik ist zudem weitgehend sauerstofffrei und eignet sich insbesondere als
Beschichtungsmaterial und zur Herstellung von Heizelementen.

WO 2004/069768 A1

5 **Verfahren zur Herstellung einer B/N/C/Si-Keramik aus einem**
Borazinprecursor, nach diesem Verfahren hergestellte Keramik sowie Verwendung der
nach diesem Verfahren hergestellten Keramik

10 Die Herstellung von Keramiken und insbesondere Hochleistungskeramiken aus Borazinprecursoren sind bekannt. Nitrid- und Carbonitrid-Keramiken mit Bor und Silicium sind insbesondere aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität und Oxidationsbeständigkeit von besonderer Bedeutung.

15 Aus der WO 02/22625 sind hochtemperaturstabile Siliciumborcarbidnitrid-Keramiken aus Silylalkylborazinen sowie Verfahren zu deren Herstellung bekannt geworden. Die als Precursor verwendeten Borazine weisen jeweils das Strukturelement Si-C-B-N auf. Zur Herstellung einer Siliciumborcarbidnitrid-Keramik wird ein Silylalkylboran in einer inerten oder einer ammoniakhaltigen Atmosphäre bei Temperaturen zwischen -200°C und $+2000^{\circ}\text{C}$ pyrolysiert. Anschlies-
20 send wird in einer inerten oder ammoniakhaltigen Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 800°C und 2000°C calziniert. In einer solchen Keramik sollen N-Si-C-B-N-Struktureinheiten vorliegen.

Aus der Dissertation ETH Nr. 14179 von Anja Krummland sind neue molekulare und polymere
25 Vorläufer für B/N/C/Si-Keramiken bekannt. Zur Herstellung dieser Keramiken wird von B-Triethinylborazin ausgegangen. Durch katalytische Hydrosilylierung werden Borazine als Precursor hergestellt. Insbesondere wird B-tris(trichlorosilylvinyl)borazine mit hydrolysierbaren SiCl_3 - und Si(OR)_3 -Gruppen über einen Sol-Gel-Prozess und über eine Ammonolyse vernetzt. Die daraus resultierenden Keramiken sollen hart, amorph und homogen sowie bis mindestens
30 1500°C stabil sein. Diese Keramiken enthalten jedoch in der Regel Nebenprodukte, die schwierig zu entfernen sind. Die Herstellung einer reinen Keramik ist damit vergleichsweise aufwändig. Als Nebenprodukt tritt beispielsweise und insbesondere NH_4Cl auf.

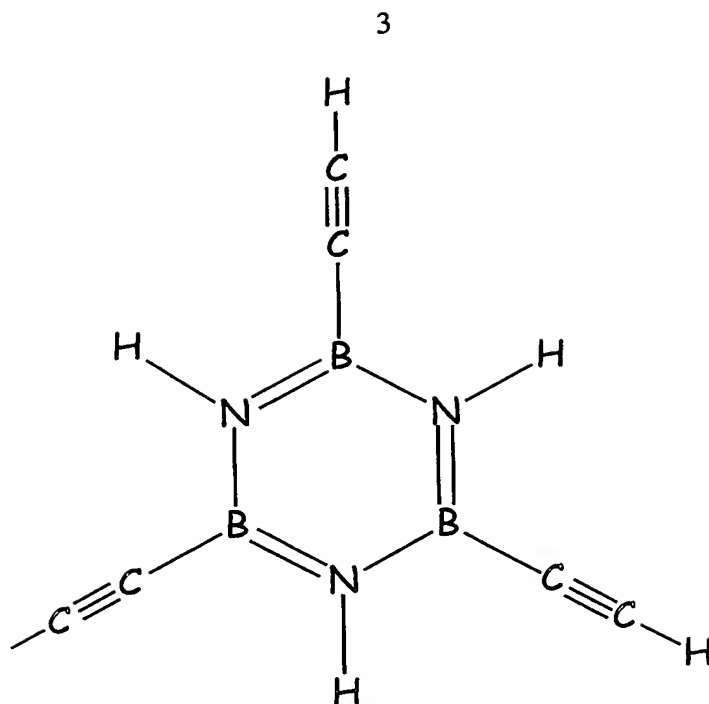
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der genannten Art zu schaffen, das die oben genannten Nachteile vermeidet. Das Verfahren soll trotzdem eine vergleichbar hohe Ausbeute ermöglichen.

- 5 Das Verfahren ist dadurch gelöst, dass der Borazinprecursor B-tris(hydrosilylvinyl)borazin (auch als B-tris(silylvinyl)borazin bezeichnet) ist und dieses durch Pyrolyse in Keramik umgewandelt wird. Es hat sich überraschend gezeigt, dass die nach diesem Verfahren hergestellte Keramik im Wesentlichen porenfrei ist und bei der Umwandlung in eine Hochtemperaturkeramik nur minimal schrumpft. Der verwendete Borazinprecursor ist bei Raumtemperatur flüssig und kann damit
10 besonders gut verarbeitet werden. Beispielsweise kann dieser Borazinprecursor durch Streichen mit einem Pinsel oder durch Spritzen appliziert werden.

- Die Reinheit der erhaltenen Keramik ist überraschend hoch und bei der Pyrolyse gibt es ausser Wasserstoff im Wesentlichen keine weiteren gasförmigen Abgangsprodukte. Zudem ist die Aus-
15 beute ungewöhnlich hoch. Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens wird auch darin gesehen, dass keine Vernetzung und Polymerbildung erforderlich ist. Der Borazinprecursor kann direkt durch die Pyrolyse in Keramik umgewandelt werden. Durch eine Behandlung bei höherer Temperatur ist eine Umwandlung in eine Hochtemperaturkeramik ohne weiteres möglich.

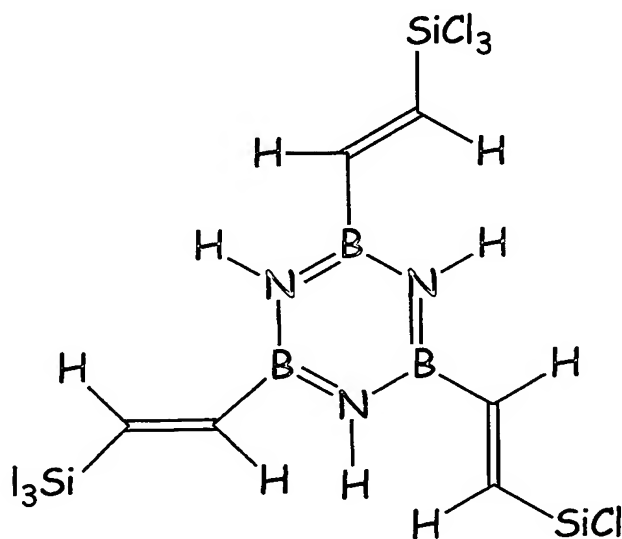
- 20 Es hat sich zudem unerwartet gezeigt, dass die nach diesem Verfahren hergestellte Keramik halbleitende Eigenschaften besitzt. Die hohe Leitfähigkeit ergibt sich durch die vorhandenen Doppelbindungen und durch die weitgehende Freiheit von Sauerstoff. Die erfindungsgemässe Keramik eignet sich insbesondere zur Herstellung von Heizelementen, welche unter anderem
25 auch kontaktfrei betrieben werden können und die besonders luftstabil sind. Eine weitere vorteilhafte Anwendung ist die antistatische Beschichtung beispielsweise der Innenseite von Rohren. Mit einer solchen Beschichtung kann eine statische Aufladung vermieden werden. Die Beschichtung ist zudem thermisch und chemisch vergleichsweise sehr stabil.

- 30 Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.
Ausgangspunkt der Synthese ist Triethinylborazin gemäss Formel I.



Die Synthese dieser Verbindung ist bekannt und beispielsweise in der EP 0570247 A1 offenbart. Aus dieser Verbindung kann B-tris(E-trichlorsilylvinyl)borazine hergestellt werden.

Darstellung von B-tris(E-trichlorsilylvinyl)borazine (Formel II)



Reaktionsgleichungen:

- 1) $n(\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_3)(\text{C}\equiv\text{CH})_3 + 3n\text{HSiCl}_3$
 2) $(\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_3)(\text{CH}=\text{CH}(\text{SiCl}_3))_3 + (\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_3)(\text{C}(\text{SiCl}_3)=\text{CH}_2)_3 + \text{Isomere}$

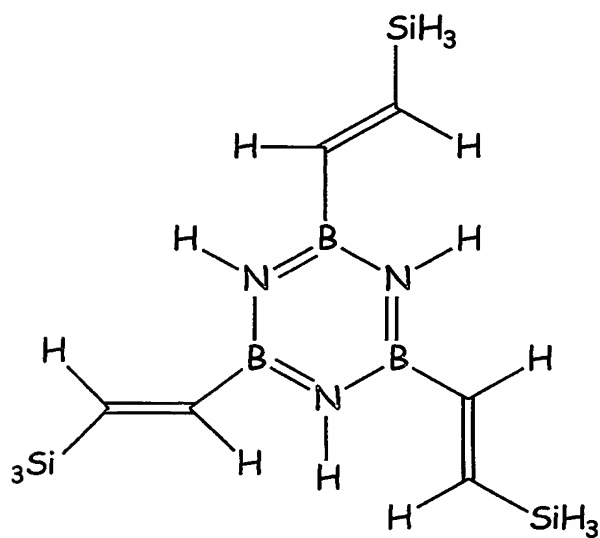
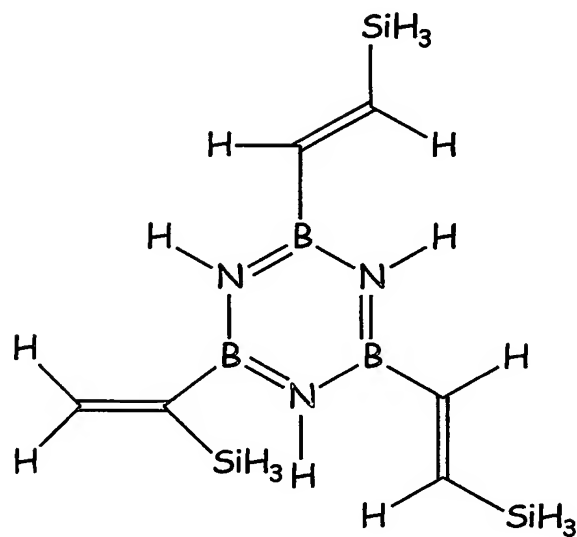
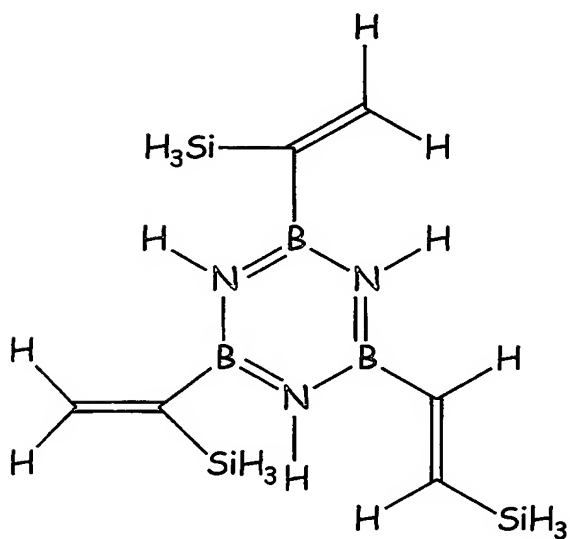
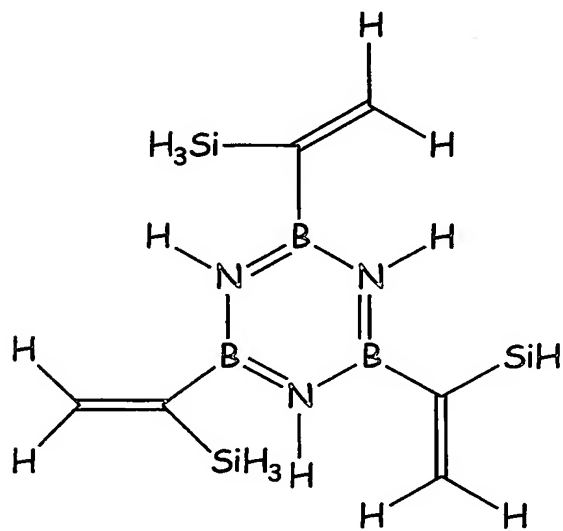
5	Triethinylborain	10g,	65.6 mmol
	Trichlorsilan	54.2g,	400 mmol
	Platin on carbon (1%)	1g,	0.05 mmol Pt

10g Triethinylborazin werden in 300mL Toluene gelöst und 1g Pt/C(1%Pt) zugegen. Dann wird
 10 über einen Tropftrichter das Trichlorsilan zugegeben und kräftig gerührt, so dass die Reaktion
 beginnt. Bei einer Reaktionstemperatur von etwa 80°C über 12 Stunden reagieren die Kompo-
 nenten vollständig. Im Anschluss wird das Pt/C abfiltriert und danach überschüssiges Trichlor-
 silan und das Toluene abdestilliert. Schliesslich wird das Reaktionsprodukt am Hochvakuum ge-
 trocknet und man erhält es in quantitativer Ausbeute. Die Reindarstellung/Isolation der Ver-
 15 bindung B-tris(E-trichlorsilylvinyl)borazine erfolgt über fraktionierte Kristallisation des Reakti-
 onsproduktes aus Hexan bei -30°C. Eine Unterscheidung der verschiedenen Isomere ist anhand
 von NMR-Spektren recht einfach möglich.

20 $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$:6.85/6.22(3J=21.3);4.60
 $^{11}\text{B-NMR}$:34.0
 $^{13}\text{C-NMR}$:137.4/154(b)
 $^{29}\text{Si-NMR}$:-3.3

Diese Verbindung ist zudem durch eine Einkristall-Strukturanalyse belegt.

25

Darstellung von B-tris(hydrosilylvinyl)borazine (Formel III bzw. IIIa bis IIIc)**Beispiel 1:****III****IIIa****IIIb****IIIc**

Reaktionsgleichungen:

- 1) $4(\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_3)(\text{CH}=\text{CH}(\text{SiH}_3))_3 + 9 \text{AlH}_4$
 2) $4(\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_3)(\text{CH}=\text{CH}(\text{SiH}_3))_3 + \text{Isomere} + \text{LiCl} + 9\text{AlCl}_3$

5 B-tris(E-trichlorsilylvinyl)borazine 10g, 17.9 mmol
 LiAlH₄ 1.6g, 42.1 mmol

1,6g LiAlH₄ werden in 10mL THF suspendiert und auf -20°C gekühlt. Danach tropft man über etwa 1 Stunde 10g B-tris(E-trichlorsilylvinyl)borazine, gelöst in 80mL THF, unter Beibehaltung der Temperatur zu. Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird 12 Stunden weiter gerührt. Danach werden 20mL Hexan zugegeben, um überschüssiges LiAlH₄ sowie einen Teil des AlCl₃/LiCl auszufällen. Der Feststoff wird abfiltriert und mit 10mL Hexan gewaschen. Das Filtrat wird von den Lösungsmitteln befreit und mit einem Gemisch aus 150mL Hexan und 50mL Toluol aufgenommen. Von dieser Suspension wird das Nebenprodukt LiCl wiederum abfiltriert. Vom Filtrat werden die Lösungsmittel entfernt und man erhält eine farblose, hochviskose Flüssigkeit, welche nach dem Trocknen am Hochvakuum fest wird. Entsprechend können die Isomeren IIIa bis IIIc hergestellt werden.

20 ¹H-NMR(C₆D₆): 4.26/4.96/6.38/6.75 (3J_{vinyl-trans}=21.6Hz; 3J_{HSi-CH}=2.8Hz)
¹¹B-NMR: 33.4
¹³C-NMR: 135/153.7(b)
²⁹Si-NMR: -63.1 (J_{Si-H}=199Hz)

Darstellung von B-tris(hydrosilylvinyl)borazine

25

Beispiel 2:**Reaktionsgleichungen:**

- 30 1) $(\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_3)(\text{CH}=\text{CH}(\text{SiCl}_3))_3 + 9\text{LiHB}(\text{Et})_3$
 2) $(\text{N}_3\text{B}_3\text{H}_3)(\text{CH}=\text{CH}(\text{SiH}_3))_3 + \text{Isomere} + 9\text{LiCl} + 9\text{B}(\text{Et})_3$
 B-tris(E-trichlorsilylvinyl)borazine 10g, 17.9 mmol
 LiHB(Et)₃ 1M in THF 161,1 mL, 161,1 mmol LiHB(Et)₃

10g B-tris(E-trichlorsilylvinyl)borazine werden in 200mL THF gelöst und auf -50°C gekühlt. Dazu werden 161,1 mL einer 1-molaren Lösung von $\text{LiHB}(\text{Et})_3$ in RHF gegeben. Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird zur vollständigen Umsetzung 12 Stunden weiter gerührt. Danach wird die Reaktionslösung auf ein Volumen von etwa 30 mL eingeeengt, wobei weisses LiCl auszufallen beginnt. Zur vollständigen Ausfällung des LiCl werden 100mL Toluol zugegeben. Der Feststoff wird abfiltriert und mit 10mL Toluol gewaschen. Vom Filtrat werden die Lösungsmittel und das Nebenprodukt Triethylboran im Vakuum abdestilliert. Auf diesem Weg können auch die Isomeren hergestellt werden.

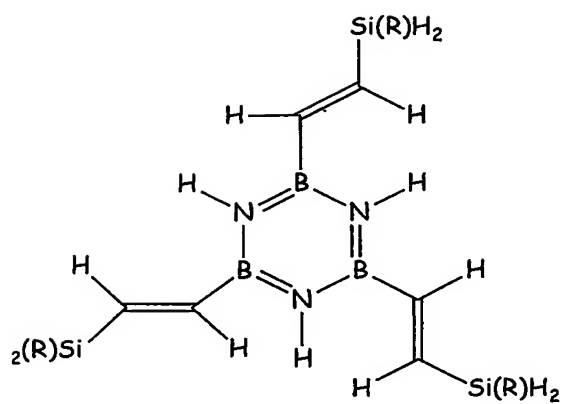
- 10 Als Precursor, die durch Pyrolyse direkt zu Keramik umgewandelt werden, eignen sich auch die Verbindungen gemäss den Formeln IVa – IVd und V bis Vd, wobei R ein Wasserstoff, Alkyl, insbesondere Methyl, ein Phenyl oder Amin ist. Für diese Verbindungen gelten die oben erwähnten Synthesevorschriften, für die Methyl- bzw. Phenylverbindungen jeweils mit $\text{PhSi}(\text{H})\text{Cl}_2$ bzw. $\text{CH}_3\text{Si}(\text{H})\text{Cl}_2$, $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$ bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$. Die anschliessende Hydrierung kann ebenfalls
- 15 wie oben erwähnt erfolgen.

Die Analysedaten für B-tris((phenyl-dihydrosilyl)vinyl)borazin sind:

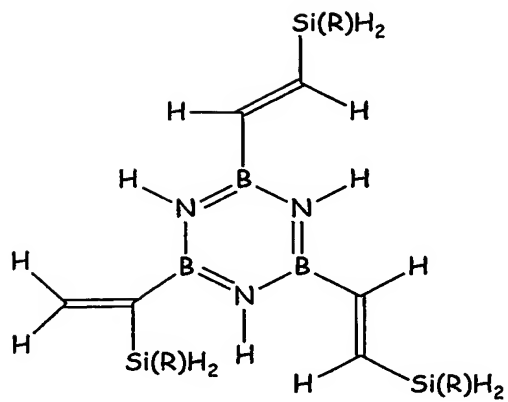
20 ^{29}Si -NMR: -36.3 / ^{11}B -NMR: 31.7 / ^1H -NMR: 3.7;4.9;6.6;7.6 /
 ^{13}C -NMR: 153.2;139.5;134.1;131.9;132.0;128.5

Für B-tris((methyl-dihydrosilyl)vinyl)borazin ergaben sich die folgenden Analysedaten:

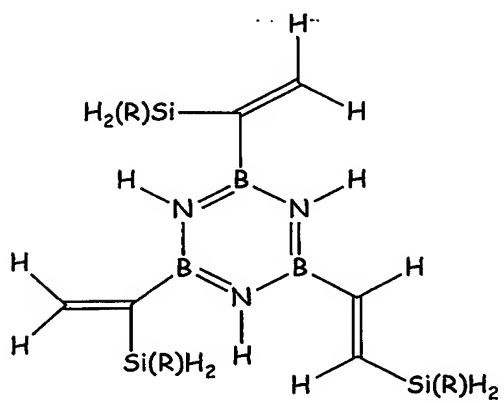
25 ^{29}Si -NMR: -30.0 / ^{11}B -NMR: 33 / ^1H -NMR: 0.6;3.5;5.0;6.8 /
 ^{13}C -NMR: 151.4;141.0;4.6



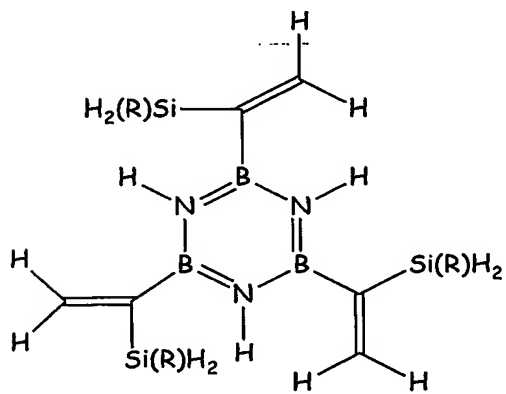
IVa



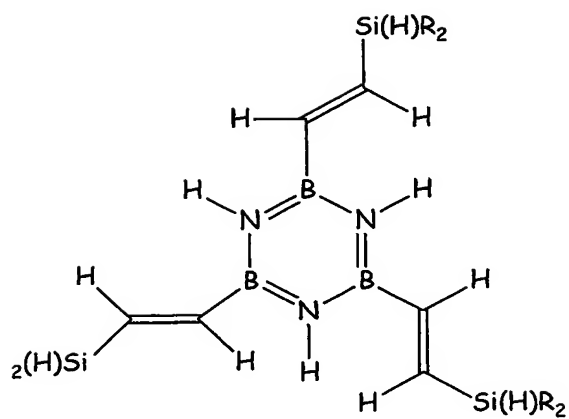
IVb



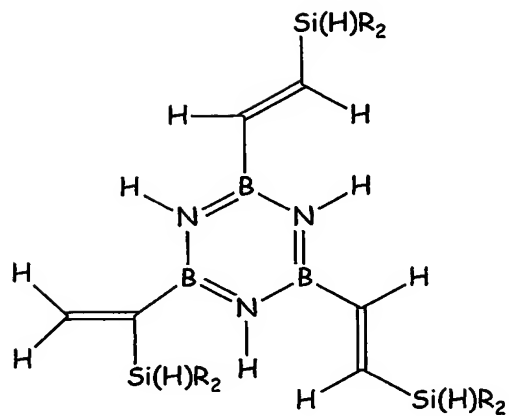
IVc



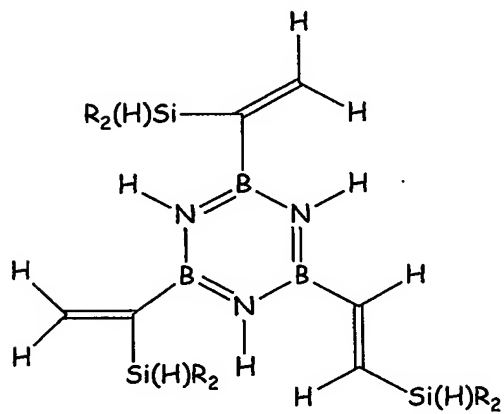
IVd



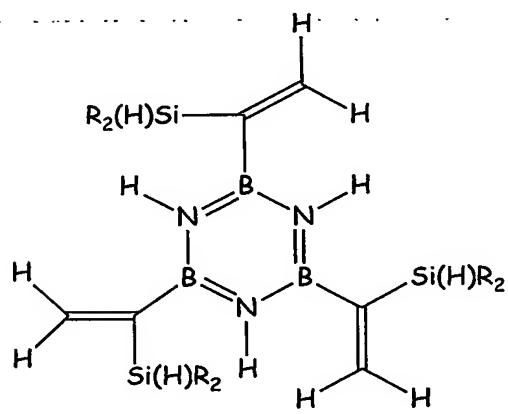
Va



Vb



Vc



Vd

Durch die Wahl der R-Gruppen können die Eigenschaften der Keramik und insbesondere die elektrischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften verändert werden. Es hat sich insbesondere gezeigt, dass ein höherer Anteil von Kohlenstoff eine höhere Leitfähigkeit der Keramik ergibt, was mit einem höheren Anteil von Doppelbindungen zu erklären ist.

5

Der Precursor kann mit Metall-Verbindungen gemischt werden um eine mit Metall dotierte Keramik zu erhalten. Beispielsweise wird hierzu der Precursor mit metallorganischen Verbindungen in einem Lösungsmittel wie beispielsweise THF, Acetonitril, Toluol, Benzen oder Hexan gemischt und anschliessend wie oben erwähnt pyrolysiert. Als geeignete Metallverbindungen haben sich insbesondere ergeben: $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$; Ferrocen, Bis(1,5-cyclooctadiene)-nickel(0), $\text{LiHB}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, $(\text{iBut})_2\text{AlH}$. Die Metallatome bzw. Cluster können auf nanoskopischer Ebene sehr homogen verteilt werden. Bis 1500°C ergibt sich eine amorphe Verteilung und ein Metallgehalt bis etwa 3 %. Die thermische Zersetzung kann mit UV-Strahlen beschleunigt werden.

15

Figur 1 zeigt eine Aufnahme einer mit Eisen dotierten Keramik, wobei das Eisen als schwarze Flecken, welche nur bis zu wenige Nanometer gross sind, sichtbar ist.

20

Eine mit Metall dotierte Keramik besitzt eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit. Sie ist beispielsweise kontaktlos über ein elektrisches Feld induktiv heizbar. Eine solche Keramik kann beispielsweise zur Herstellung eines medizinischen Implantates verwendet werden. Weiter kann eine solche dotierte Keramik auch als magnetischer Speicher verwendet werden. Die magnetischen Informationen können beispielsweise thermisch oder mit einem Wechselfeld gelöscht werden.

25

Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich zudem zur Herstellung von Keramik-Partikeln, die mit Kohlenstoff-Nanotubes beschichtet sind, wie die Figur 2 zeigt.

Als Katalysator zur Bildung der Nanotubes wurde Ni verwendet, welcher als geeignete lösliche Verbindung dem flüssigen Precursor beigemischt wurde. Die Nanotubes entstehen während der Pyrolyse in situ auf der ganzen Oberfläche der Keramik. Es können sehr kleine Teile mit einer hohen Dichte an Nanotubes erreicht werden. Die Nanotubes eignen sich beispielsweise als Träger von Katalysatoren. Vorteilhaft ist hier insbesondere die hohe thermische und chemische Stabilität des Grundkörpers aus Keramik.

B-tris(hydrosilylvinyl)borazin ist bei Raumtemperatur nach der Beigabe bereits einer geringen Menge Lösungsmittel flüssig und kann als solche mit einem Pinsel oder durch Sprühen aufgetragen werden. Die Streicheigenschaften können mit einem geeigneten Lösungsmittel eingestellt werden. Dies ist besonders für das Auftragen von dünnen Schichten wesentlich. Ebenfalls kann hierbei eine geeignete Tixotropie eingestellt werden. Es können dadurch unterschiedliche Schichtdicken exakt gewährleistet werden. Beispielsweise können Rohrrinnenseiten mit B-tris(hydrosilylvinyl)borazin oder Lösungen davon beschichtet werden.

Durch Pyrolyse von B-tris(hydrosilylvinyl)borazin wird dieses in einer überraschend hohen Ausbeute in einen keramischen Stoff umgewandelt. Die keramische Ausbeute betrug gemäss den oben genannten Beispielen 94%. Die Pyrolyse erfolgt vorzugsweise mit einer Vorpyrolyse bei einer Temperatur unterhalb 1000°C und einer Pyrolyse bei einer Temperatur über 1000°C bis etwa 2000°C. Der keramische Stoff kann auch durch Pyrolyse der isomeren Verbindungen oder aus einem Isomerengemisch hergestellt werden.

Ein wesentlicher Vorteil dieser Herstellung wird darin gesehen, dass keine Vernetzung und Polymerbildung erforderlich ist. Das B-tris(hydrosilylvinyl)borazin wird direkt durch Pyrolyse in Keramik umgewandelt. Bei der Pyrolyse entweicht als Abbauprodukt im Wesentlichen lediglich Wasserstoff. Damit ergibt sich eine Keramik, die im Wesentlichen porenfrei und sehr dicht ist. Die Schrumpfung ist während der Pyrolyse sehr gering. Überraschend ist zudem die hohe Stabilität der Keramik, die durch eine bessere Vernetzung aufgrund der vielen Doppelbindungen erklärt werden kann. Die vergleichsweise vielen Doppelbindungen und die weitgehende Sauerstofffreiheit ergeben eine leitfähige Keramik. Dadurch ergeben sich folgende vorzugsweise Verwendungen der nach diesem Verfahren hergestellten Keramik:

Aufgrund der hohen Temperaturstabilität und der elektrischen Leitfähigkeit eignet sich die Keramik besonders für die Herstellung von Heizelementen und insbesondere kontaktlosen Heizelementen. Die Leitfähigkeit der erfindungsgemässen Keramik ergibt sich aus der Messkurve der Figur 3.

5

Ein wesentlicher Vorteil ist auch die vergleichsweise hohe Luftstabilität der Keramik. Diese Luftstabilität ist auch bei hohen Temperaturen vorhanden.

Eine weitere vorzugsweise Verwendung ist die Herstellung von keramischen Beschichtungen. Aufgrund der vergleichsweise hohen elektrischen Leitfähigkeit sind solche Beschichtungen antistatisch. Sie sind zudem thermisch und chemisch stabil. Insbesondere können Beschichtungen der Innenseite von Rohren beispielsweise für den Transport von Flüssigkeiten hergestellt werden. Die Beschichtung erfolgt mit B-tris(hydrosilylvinyl)borazin beispielsweise durch Streichen oder Sprühen. Ebenfalls können Lösungen dieser Verbindung aufgetragen werden. Die Keramik kann zudem beispielsweise als Pulver zu bekannten Beschichtungsmitteln beigegeben werden, um beispielsweise die Leitfähigkeit zu erhöhen. Die Keramik eignet sich insbesondere zur Herstellung von Emaille, da die Keramik auch bei höheren Temperaturen bleibende Eigenschaften, insbesondere die Leitfähigkeit behält. Nach dem Auftragen wird pyrolysiert.

Die Eigenschaften der Keramik können verändert werden, indem die Moleküle des Precursors von der Pyrolyse vorzugsweise ein- oder zweidimensional vernetzt werden. Insbesondere können die Borazine-Moleküle durch Kristallisation kettenartig vernetzt werden, wobei auch Mischkristalle denkbar sind. Eine solche Vernetzung von der Pyrolyse hat zur Folge, dass die Keramik eine höhere Flexibilität besitzt. Diese Flexibilität kann durch den Grad und die Art der Vernetzung von der Pyrolyse beeinflusst und damit an die gewünschten Eigenschaften angepasst werden.

Weitere Verwendungen und Anwendungen der erfindungsgemässen Keramik sind denkbar. Insbesondere können mit der Keramik verschiedene Halbleiterbauteile hergestellt werden.

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer B/N/C/Si-Keramik aus einem Borazinprecursor, dadurch gekennzeichnet, dass der Borazinprecursor B-tris(hydrosilylvinyl)borazin ist und dieses durch Pyrolyse in Keramik umgewandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das B-tris(hydrosilylvinyl)-borazin durch Hydrieren von B-tris(trichlorsilylvinyl)borazin hergestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das B-tris(trichlorsilylvinyl)-borazin aus B-Triethinylborazin durch Hydrosilylation hergestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das B-tris(hydrosilylvinyl)-borazin pyrolysiert wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das B-tris(hydrosilylvinyl)borazin flüssig appliziert und nachher pyrolysiert wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass B-tris(hydrosilylvinyl)borazin in einem Lösungsmittel gelöst und auf Tixotropie eingestellt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass B-tris(hydrosilylvinyl)borazin oder eine Lösung davon durch Streichen oder Spritzen appliziert und anschliessend pyrolysiert wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das B-tris(hydrosilylvinyl)borazin nach einer Vorpyrolyse bei einer höheren Temperatur zwischen 1000°C und 2000°C insbesondere 1100-1300°C in eine Hochtemperaturkeramik umgewandelt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Precursor zur Herstellung einer dotierten Keramik mit einem Metall oder einer Metallverbindung gemischt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Moleküle des Borazineprecursors vor der Pyrolyse ein- oder zweidimensional vernetzt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Precursor B-tris((phenyl-dihydrosilyl)vinyl)borazin, B-tris((methyl-dihydrosilyl)vinyl)borazin oder ein Amin ist.
12. Keramik hergestellt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie im Wesentlichen porenfrei ist.
- 5 13. Keramik nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine im Wesentlichen sauerstofffreie Hochtemperaturkeramik ist.
14. Keramik nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Halbleiter ist.
15. Keramik nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie mit Metall dotiert ist.
- 10 16. Verwendung der gemäss Anspruch 1 hergestellten Keramik zur Herstellung eines Heizelementes.
17. Verwendung der gemäss Anspruch 1 hergestellten Keramik zur Herstellung einer Beschichtung.
18. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung antistatisch ist.
- 15 19. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Innenbeschichtung, insbesondere eines Rohres ist.
20. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten Keramik zur Herstellung eines Halbleiters.
21. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten Keramik als medizinisches Implantat.
- 20 22. Verwendung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Keramik mit Metall dotiert ist.

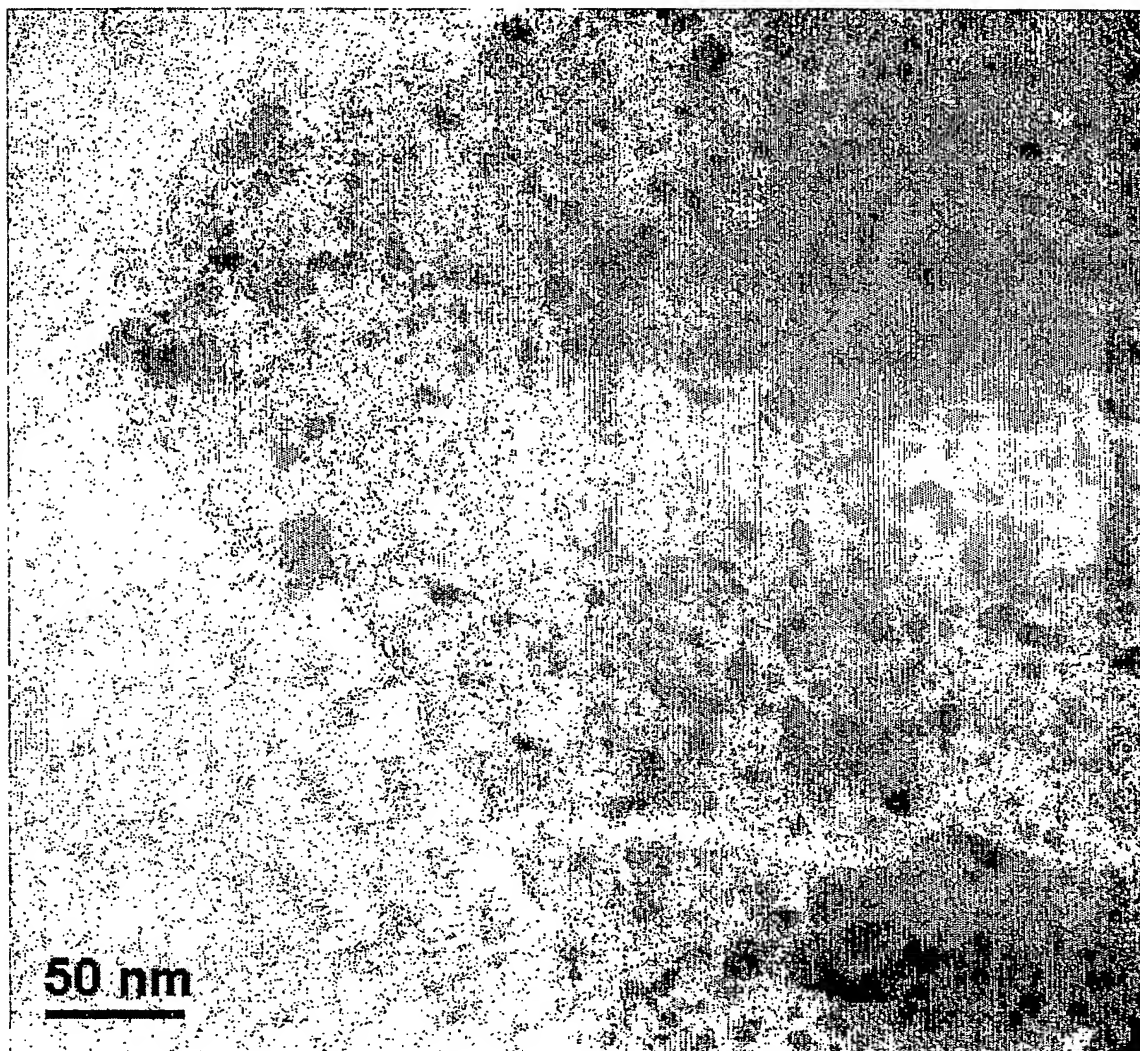


Fig. 1

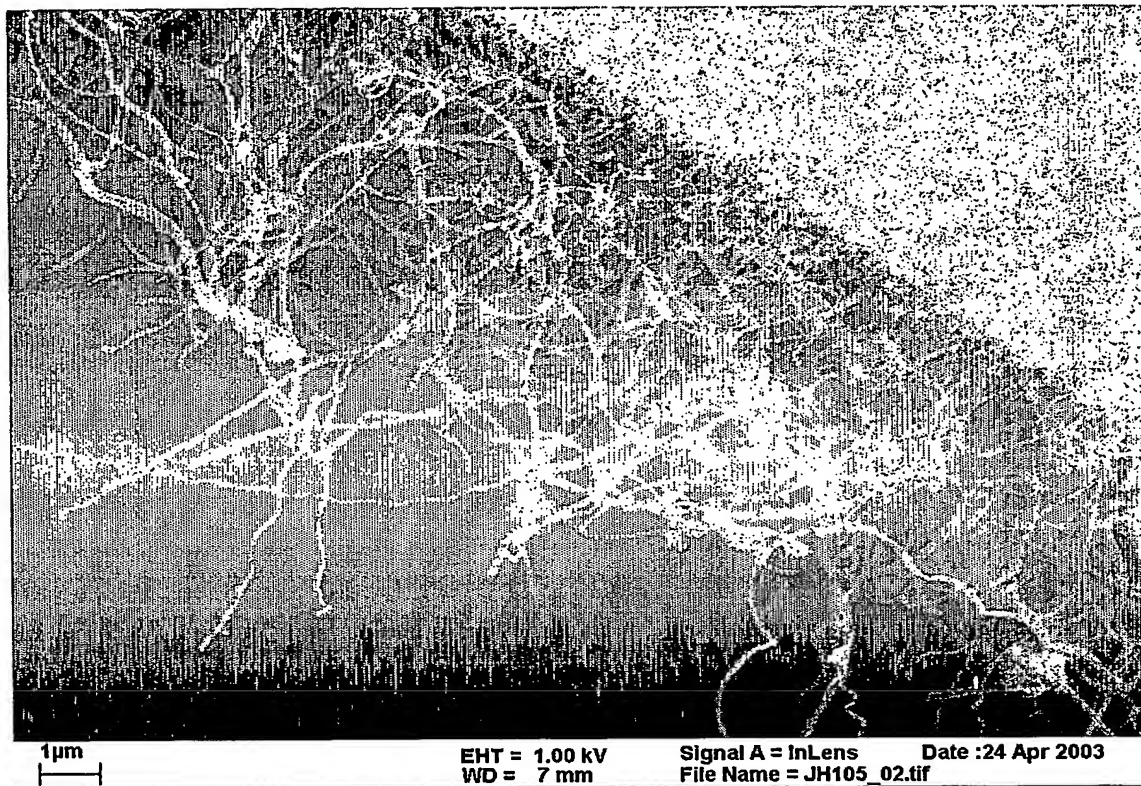


Fig. 2

3/3

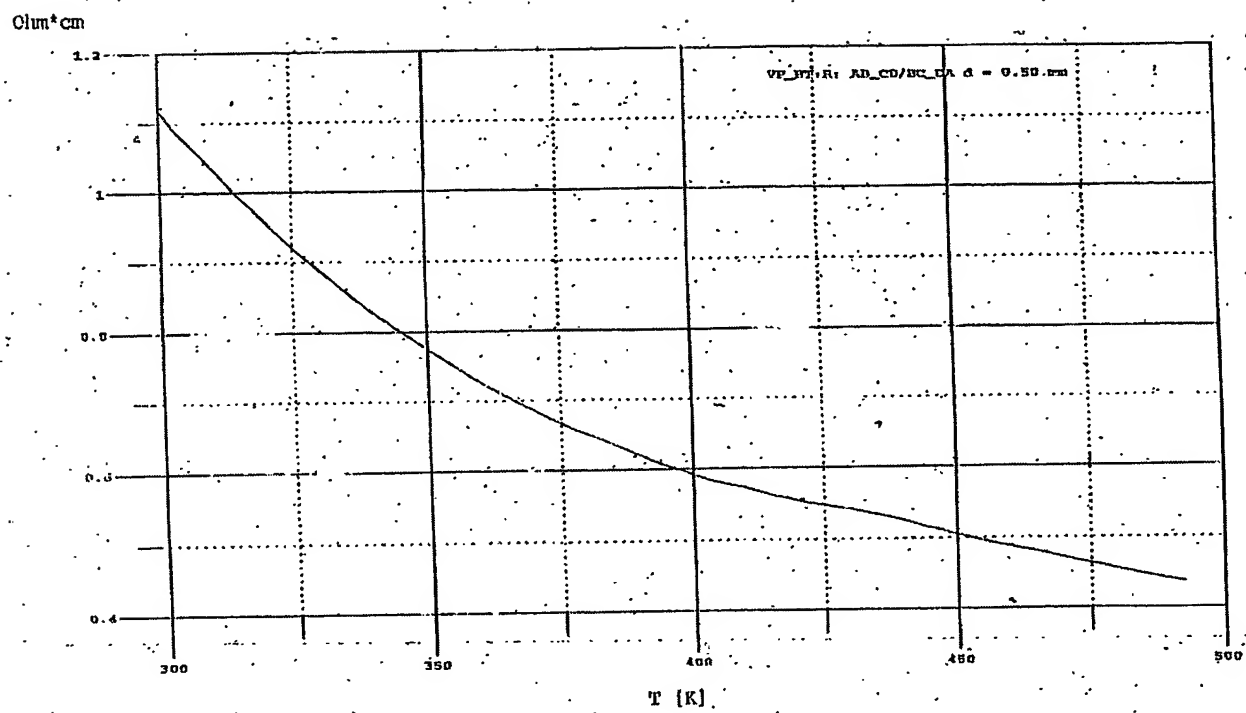


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH2004/000052

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B35/563 C04B35/571 C04B35/583 C04B35/589 C07F5/05
C07F7/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HAUG R ET AL: "PLASTIC FORMING OF PRECERAMIC POLYMERS" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, vol. 19, no. 1, 1999, pages 1-6, XP000993313 ISSN: 0955-2219	12-14
Y	page 3, right-hand column, paragraph 3 - page 4, left-hand column, paragraph 2; figures 4-6 ----- -/--	17,20

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 May 2004

Date of mailing of the international search report

17/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Raming, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CH2004/000052

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>HERMANN A M ET AL: "Structure and electronic transport properties of Si-(B)-C-N ceramics" J. AM. CERAM. SOC. (USA), JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, OCT. 2001, AMERICAN CERAMIC SOC, USA, vol. 84, no. 10, 2001, pages 2260-2264, XP002282248 ISSN: 0002-7820 page 2261, left-hand column, paragraph 4 page 2263, right-hand column, last paragraph</p>	17, 20
A	<p>WO 02/22625 A (MAX PLANCK GESELLSCHAFT ; JANSEN MARTIN (DE); JAESCHKE THOMAS (DE)) 21 March 2002 (2002-03-21) cited in the application page 15, line 22 - page 16, line 11; examples 6-9</p>	1-22
A	<p>DE 101 08 069 A (MAX PLANCK GESELLSCHAFT) 22 August 2002 (2002-08-22) paragraphs '0032! - '0034!, '0045! - '0050!</p>	1-22
L	<p>BUTCHEREIT, ELKE ET AL: "Beneficial effect of aluminum on the oxidation behavior of precursor-derived ceramics" PROCEEDINGS - ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 2003-16(HIGH TEMPERATURE CORROSION AND MATERIALS CHEMISTRY IV), 325-338 CODEN: PESODO; ISSN: 0161-6374, 2003, XP008030997 the whole document</p>	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH2004/000052

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0222625	A	21-03-2002	DE 10045050 A1	21-03-2002
			DE 10108069 A1	22-08-2002
			AU 8773101 A	26-03-2002
			CA 2421655 A1	07-03-2003
			WO 0222625 A1	21-03-2002
			EP 1317463 A1	11-06-2003
			JP 2004509127 T	25-03-2004
			US 2004039217 A1	26-02-2004
DE 10108069	A	22-08-2002	DE 10108069 A1	22-08-2002
			AU 8773101 A	26-03-2002
			CA 2421655 A1	07-03-2003
			WO 0222625 A1	21-03-2002
			EP 1317463 A1	11-06-2003
			JP 2004509127 T	25-03-2004
			US 2004039217 A1	26-02-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH2004/000052

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C04B35/563 C04B35/571 C04B35/583 C04B35/589 C07F5/05
C07F7/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	HAUG R ET AL: "PLASTIC FORMING OF PRECERAMIC POLYMERS" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, ESSEX, GB, Bd. 19, Nr. 1, 1999, Seiten 1-6, XP000993313 ISSN: 0955-2219	12-14
Y	Seite 3, rechte Spalte, Absatz 3 - Seite 4, linke Spalte, Absatz 2; Abbildungen 4-6 ----- -/--	17,20

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Mai 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/06/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Raming, T

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	HERMANN A.M ET AL: "Structure and electronic transport properties of Si-(B)-C-N ceramics" J. AM. CERAM. SOC. (USA), JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, OCT. 2001, AMERICAN CERAMIC SOC, USA, Bd. 84, Nr. 10, 2001, Seiten 2260-2264, XP002282248 ISSN: 0002-7820 Seite 2261, linke Spalte, Absatz 4 Seite 2263, rechte Spalte, letzter Absatz -----	17,20
A	WO 02/22625 A (MAX PLANCK GESELLSCHAFT ; JANSEN MARTIN (DE); JAESCHKE THOMAS (DE)) 21. März 2002 (2002-03-21) in der Anmeldung erwähnt Seite 15, Zeile 22 - Seite 16, Zeile 11; Beispiele 6-9 -----	1-22
A	DE 101 08 069 A (MAX PLANCK GESELLSCHAFT) 22. August 2002 (2002-08-22) Absätze '0032! - '0034!, '0045! - '0050! -----	1-22
L	BUTCHEREIT, ELKE ET AL: "Beneficial effect of aluminum on the oxidation behavior of precursor-derived ceramics" PROCEEDINGS - ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 2003-16(HIGH TEMPERATURE CORROSION AND MATERIALS CHEMISTRY IV), 325-338 CODEN: PESODO; ISSN: 0161-6374, 2003, XP008030997 das ganze Dokument -----	1-22

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH2004/000052

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0222625 A	21-03-2002	DE 10045050 A1	21-03-2002
		DE 10108069 A1	22-08-2002
		AU 8773101 A	26-03-2002
		CA 2421655 A1	07-03-2003
		WO 0222625 A1	21-03-2002
		EP 1317463 A1	11-06-2003
		JP 2004509127 T	25-03-2004
		US 2004039217 A1	26-02-2004
DE 10108069 A	22-08-2002	DE 10108069 A1	22-08-2002
		AU 8773101 A	26-03-2002
		CA 2421655 A1	07-03-2003
		WO 0222625 A1	21-03-2002
		EP 1317463 A1	11-06-2003
		JP 2004509127 T	25-03-2004
		US 2004039217 A1	26-02-2004